

PC6) NaOH 활성화제를 이용하여 감귤박 폐액으로부터 활성탄 제조

강경호, 감상규, 이민규¹

제주대학교 토목환경공학전공, ¹부경대학교 응용화학공학부

1. 서 론

활성탄은 기상이나 액상에서 유해한 유기 물질을 효과적으로 제거하는 흡착제로 지금까지 개발된 흡착제 중 가장 효율적인 흡착제로 알려져 있어 분리/정제공정, 폐수처리 및 대기정화 등 여러 분야에서 흡착제로 사용되고 있다(Ahmadpour, 1996). 활성탄의 특성 또는 구조는 탄화공정이나 활성화 온도, 시간, 방법 등에 따라 매우 다르나 일반적으로 비표면적은 500-1700 m²/g에 달하며 다른 흡착제에 비해 직경 20Å 이하의 미세공극이 잘 발달된 것이 특징이다.

활성탄은 목재, 톱밥, 야자각, 호도각, 이탄, 갈탄, 역청탄, 무연탄, 핏치, 석유계 탄소, 열분해 탄소 등 다양한 원료로부터 제조되고 있는데(Kim, 1995), 국내에서는 생산되고 있는 활성탄은 주원료가 국내에 부존하지 않은 야자각으로 원자재 확보난 등으로 1차 가공원료나 완제품을 전량수입하고 있는 실정이다. 이러한 이유로 수입제품을 대체할 수 있는 원료물질의 다양화와 이를 이용한 활성탄의 제조에 대한 연구가 많이 진행되어 왔는데, 근래에는 원활한 원료의 공급과 재활용의 장점이 있는 농산물 폐기물을 이용한 활성탄 제조가 국내에서 많이 연구되고 있어(이성현 등, 2001) 이러한 연구는 폐자원으로부터 고부가가치를 창출하는데 그 의미가 있다. 이에 최근 제주도에서는 감귤 생산량 증대 및 감귤 가공 식품의 개발로 인해 감귤박 폐액이 발생하고 있는데, 감귤박 폐액의 특성을 이용하여 재활용을 통해 고부가제품인 활성탄으로 만들 수 있다면 폐기되는 감귤박 폐액으로부터 환경오염도 방지하고 농업경제에 크게 기여할 것이라고 사료된다.

따라서 본 연구에서는 감귤박 폐액을 원료로 하여 탄화공정과 후속공정으로 비표면적 및 세공구조가 잘 발달한 양질의 활성탄을 제조할 수 있는 방안으로 활성화제인 NaOH를 사용한 약품활성화 공정을 수행하여 활성탄을 제조하였다.

2. 재료 및 실험 방법

본 연구에 사용된 감귤박 폐액 시료는 전처리 과정으로 -20℃의 냉동고에서 24시간, 진공동결건조기(PVTFD200A, 일신랩)에서 72시간 처리하여 수분을 완전히 제거한 후 10-35 mesh 크기로 분쇄하여 이를 활성탄 제조의 시료로 사용하였다.

탄화공정에서는 전처리한 감귤박 폐액 시료를 사용하여 탄화온도 200~700℃에서 0.5~1.5 시간동안 탄화공정을 수행하였으며, 이를 토대로 약품 활성화공정에는 탄화공정에서 제조된 시료를 사용하여 각 활성화 온도(400~900℃)에서 NaOH 활성화제의 침적비율을 100~300%로 변화를 주면서 공정을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 감귤박 폐액의 열적 특성 및 화학적 성분

감귤박 폐액이 어떠한 열적 특성을 보유하고 있는지 관찰하기 위하여 질소분위기를 유지하며 50~700°C까지 열중량 분석(TGA)을 실시하였는데, 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 열중량 분석 결과 본 연구에 사용된 감귤박 폐액 시료의 경우 감귤에 함유된 펙틴 및 플라보노이드 성분으로 인하여 비교적 낮은 온도에서부터 열분해로 인한 중량감소가 일어나고 있으며, 700°C까지의 최종 중량감소량은 처음 시료의 약 30%로 매우 낮게 나타나고 있음을 알 수 있었다.

CHN 분석기 및 X-선 형광분석기를 사용하여 감귤박 폐액 시료의 주요 화학적 성분을 분석하였는데, CHN 함량은 C 48.3%, H 6.4%, N 4.1%로 나타났고, 시료의 무기물 조성은 대부분은 Ca와 K으로 구성되어 있는데, Ca(38.2%), K(33.3%), Cu(14.1%), S(4.9%), Na(3.7%), P(2.7%), Si(2.3%), Al(0.8%) 등의 조성을 보였다.

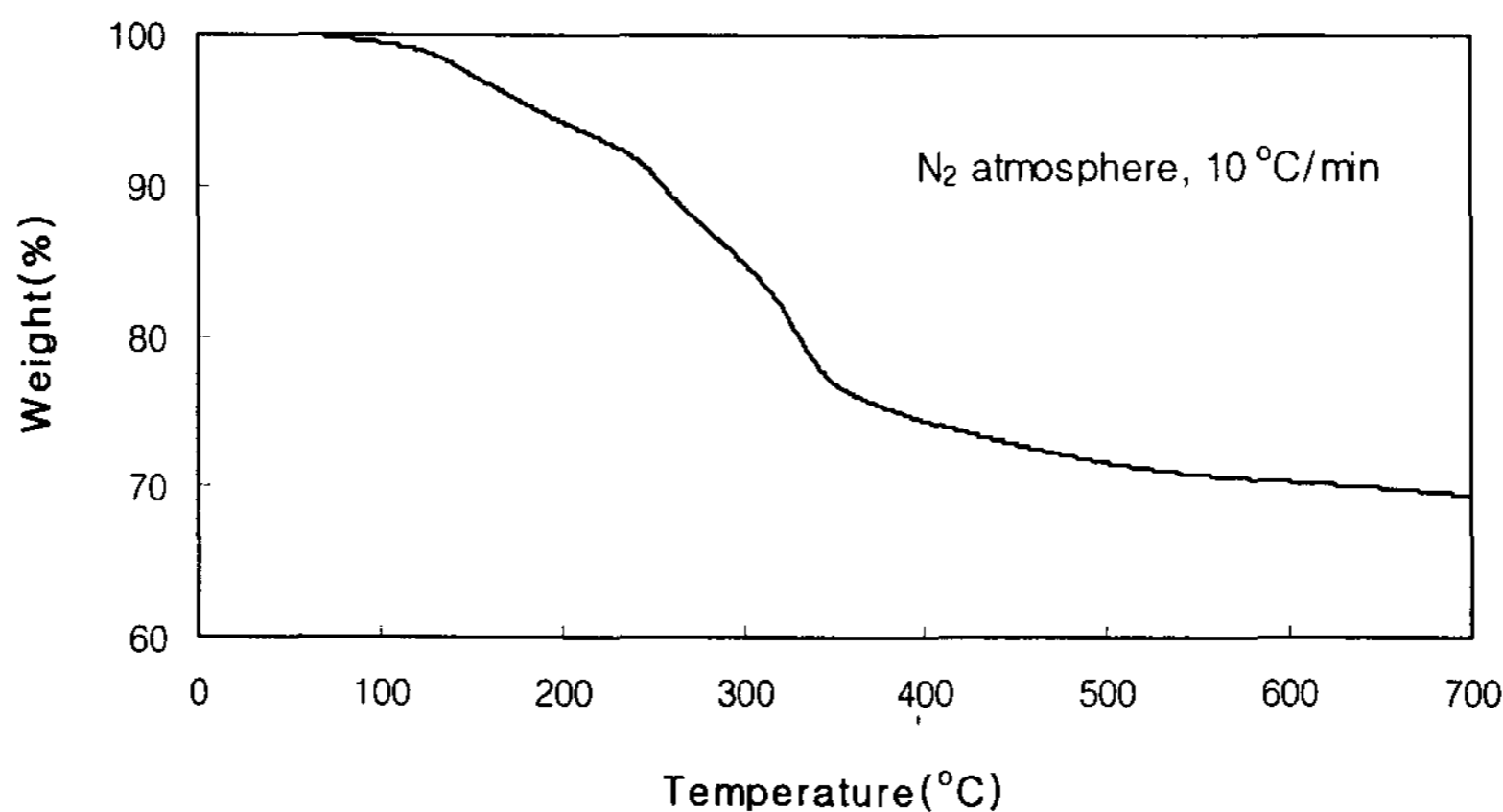


Fig. 1. Thermogravimetric analysis of orange shell under nitrogen atmosphere.

3.2. 탄화시료의 수율 및 요오드 흡착능

식물질의 탄화는 일반적으로 400~700°C에서 보고되고 있으나 본 연구에서는 감귤박 폐액의 특성을 고려하여 탄화온도를 200~700°C의 범위에서 각각 0.5~1.5 시간으로 변화를 주어 실험을 수행하였다.

Fig. 2는 탄화공정을 수행하여 제조한 탄화시료의 수율을 나타낸 것이다. 일반적으로 원료에 따라 다르지만 탄화온도가 높을수록 탄화수율은 낮아지는 경향을 보이는데(Gergova 등, 1996), 본 연구에서도 250°C 이하의 탄화온도에서는 탄화시간에 따라 수율이 53~87%, 300°C 및 350°C의 경우에도 0.5 시간 동안 각각 58, 78%의 매우 높은 수율을 보인 반면, 탄화온도 500°C 이상에서는 탄화시간에 관계없이 28~32%의 수율을 나타내었다.

Fig. 3은 탄화온도 및 탄화시간에 따른 요오드 흡착능을 나타낸 것이다. 결과에서 보듯이, 탄화시간별로 300~400°C 범위에서 높은 요오드 흡착능을 보였고, 최대 요오드 흡착능은 탄화온도 300°C, 탄화시간 1.5 시간에서 648 mg/g으로 나타났다.

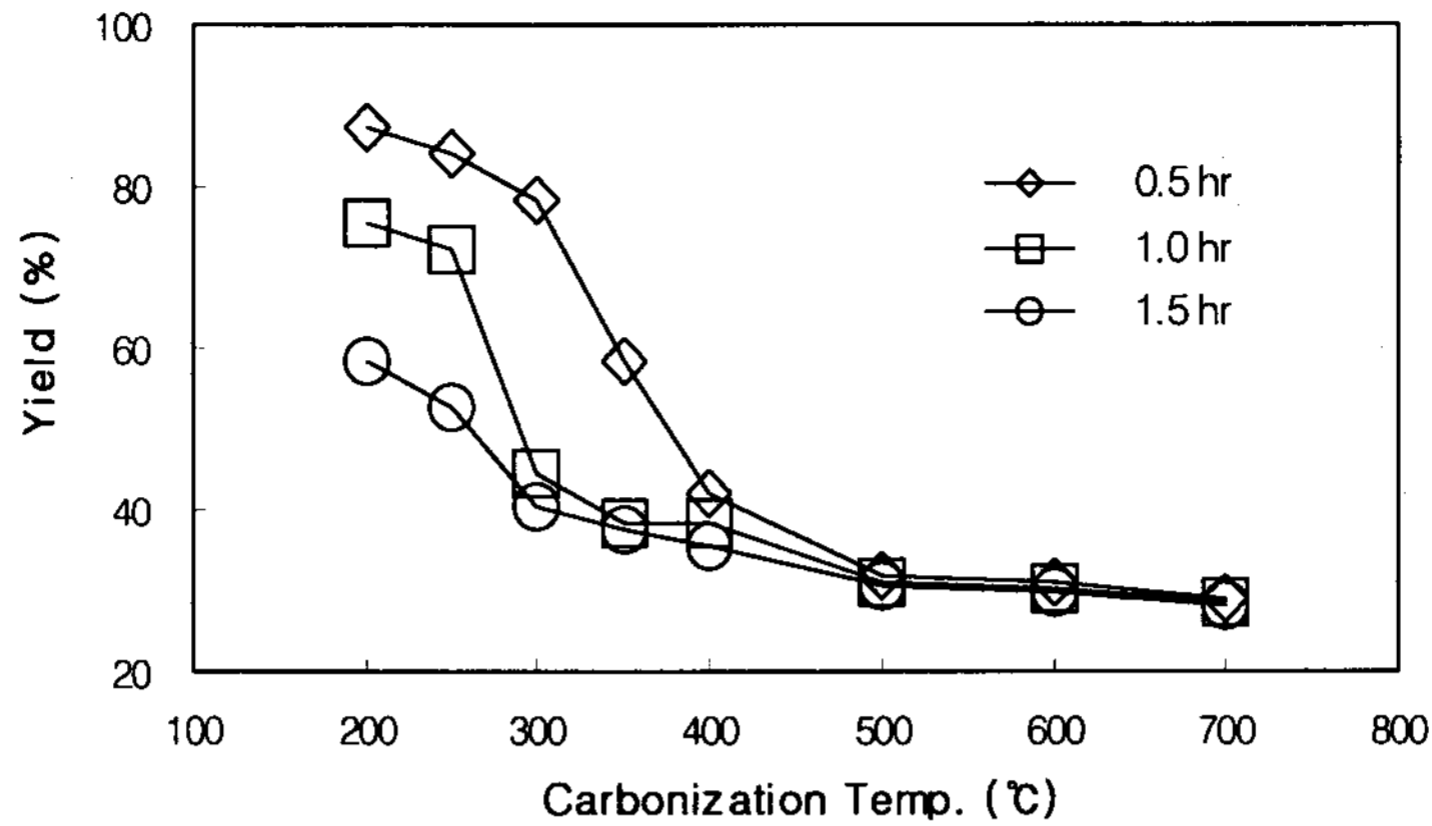


Fig. 2. Effect of carbonization temperature on carbonization yield.

3.2 NaOH-활성화제의 침적비율에 따른 요오드 흡착능 및 SEM 분석

본 연구에서는 탄화공정에서 탄화온도 300°C, 탄화시간 1.5 시간에서 제조된 시료에 NaOH 활성화제를 첨가하여 약품 활성화공정을 수행하여 그 결과를 Fig. 3에 나타냈는데, 각 활성화 온도(400~900°C)에서 NaOH 활성화제의 침적비율이 100~300%로 증가할수록 요오드 흡착능이 증가함을 알 수 있었다. 특히 동일한 침적비율을 적용할 경우 활성화 온도 700°C에서 가장 높은 흡착능을 보여 침적비율이 100, 200 및 300%에 대해 각각 772, 901 및 1006 mg/g의 요오드 흡착능을 보였다. 이는 시중에 시판되는 1급 활성탄(흡착능 1100 mg/g)과 비슷한 값으로 공업용 활성탄으로서의 활용이 가능할 것으로 사료된다.

약품 활성화 공정을 수행하는데 침적비율 및 활성화 온도가 중요한 인자로 작용하며 침적비율 및 활성화 온도에 따라 비표면적, 세공구조의 형성 및 흡착성능에 영향을 주게 되는데, 본 연구의 요오드 흡착능의 결과에서도 침적비율이 증가할수록 흡착능 또한 증가함을 보였다. 또한 Fig. 4는 활성화 온도 700°C에서 NaOH 활성화제의 침적비율에 따른 활성탄의 SEM분석을 실시한 것으로, NaOH 활성화제의 침적비율이 100~300%로 증가할수록 일정한 크기의 세공이 증가하였으며, 세공 깊이도 깊어지는 것을 볼 수 있었다.

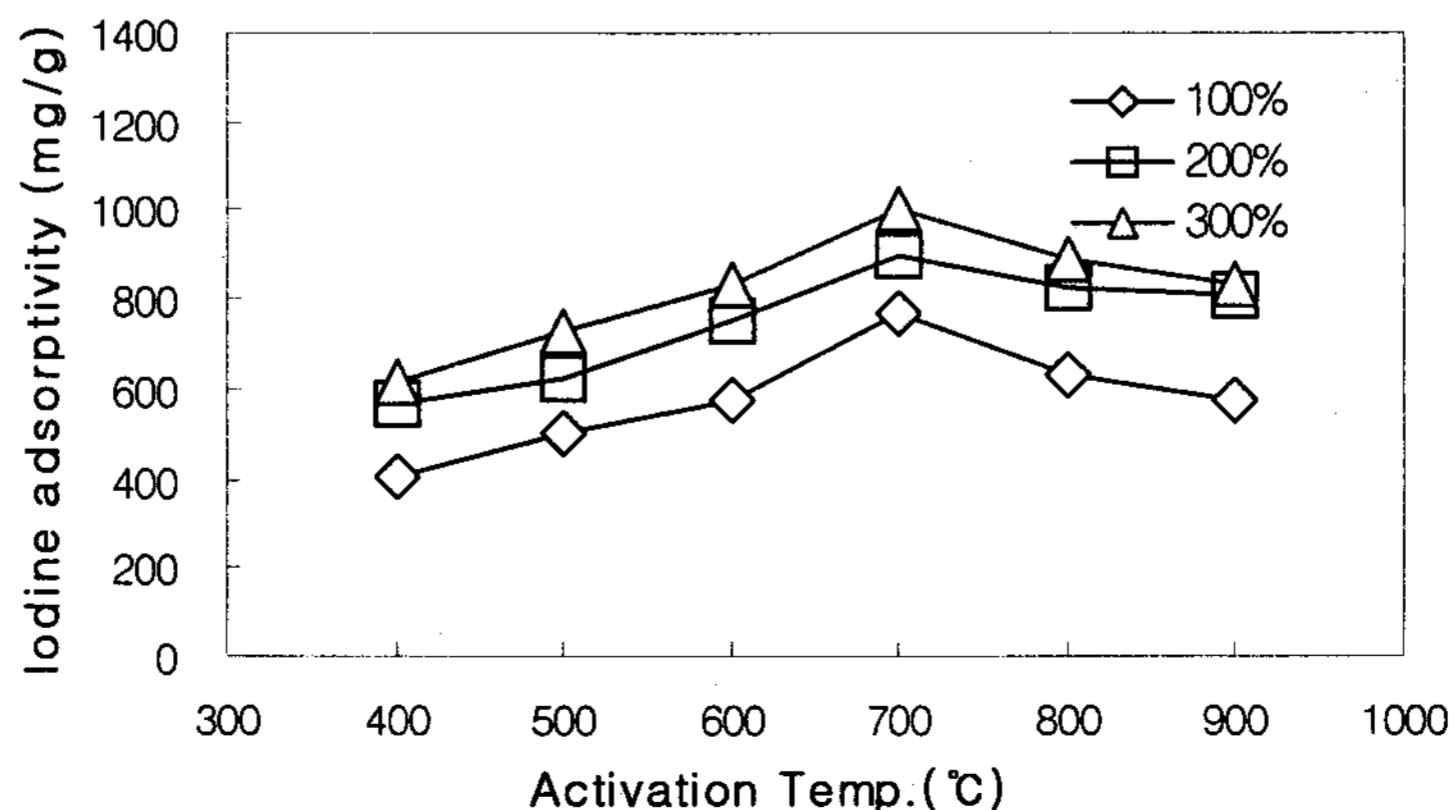


Fig. 3. Adsorption of activated carbon as a function of chemical ratio and activation temperature

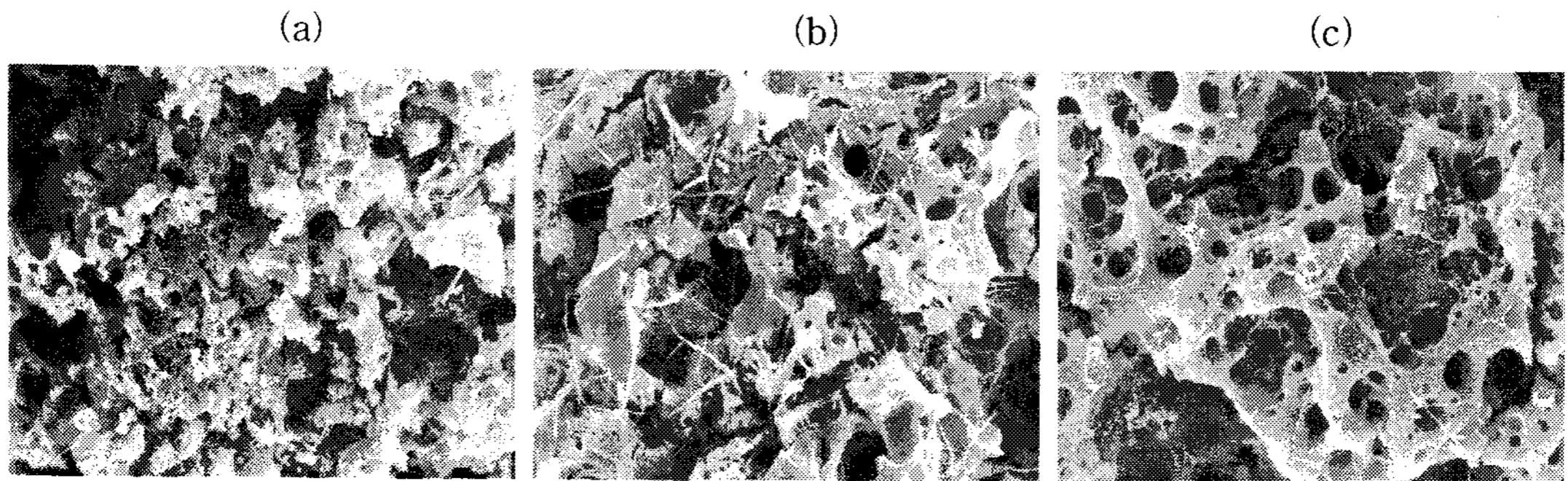


Fig. 4. SEM photographs of the activated carbon addition of NaOH
 ((a): chemical ratio 100%, (b): chemical ratio 200%, (c): chemical ratio 300%).

4. 결 론

본 연구에서는 농업폐기물인 감귤박 폐액을 원료로 하여 고부가가치 제품인 활성탄을 제조하여 이용하는 가능성에 대하여 조사한 결과, 감귤박 폐액으로부터 동결 건조한 원 시료의 무기물 조성은 대부분은 Ca, K으로 이루어졌으며, 탄화공정을 통해 탄화온도 300℃, 탄화시간 1.5 시간에서 제조된 탄화시료의 흡착능이 최대 648 mg/g로 나타났다. 탄화공정에서 선별한 시료를 약품활성화 공정에 사용하여 활성화 온도 700℃, 활성화 시간 1.5시간에서 제조된 활성탄이 최대 요오드 흡착능이 1006 mg/g을 나타내어 NaOH 활성화제에 의해 요오드 흡착능의 증가를 가져와 활성화제로서 NaOH가 충분히 사용가능함을 보였고 또한 이렇게 제조된 활성탄은 공업용 활성탄으로의 활용이 가능할 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

- 이성현, 이봉현, 박홍재, 2001, 배추를 이용한 활성탄 제조에 관한 연구, 한국환경과학회지, 10(5), 373-380.
- Ahmadpour, A. and D. D. Do, 1996, The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation, Carbon, 34(4), 471-479.
- Gergova, K. and S. Eser, 1996, Effects of activation method on the pore structure of activated carbons from apricot stones, 34(7), 879-888.
- Kim, W. K., 1995, The 1-st Workshop for Development and Application of Carbon Masterials, Chungnam National Univ., 33.